

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

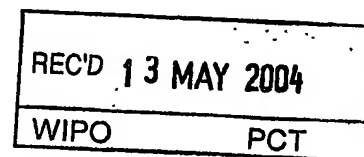
22. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月27日

出願番号
Application Number: 特願2003-086830
[ST. 10/C]: [JP 2003-086830]



出願人
Applicant(s):

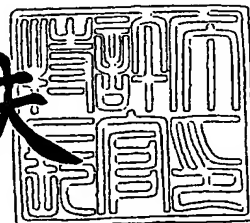
独立行政法人 科学技術振興機構
独立行政法人物質・材料研究機構
平井 伸治
日東電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P030P07
【提出日】 平成15年 3月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01B 3/12
C04B 35/547

【発明者】

【住所又は居所】 北海道室蘭市寿町 1-13-13

【氏名】 平井 伸治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市竹園 3-15 106棟205号室

【氏名】 西村 聡之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県牛久市上柏田 3-66-2

【氏名】 上村 揚一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市二の宮 1-10-1

【氏名】 森田 成紀

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市稲荷前 24-12 カサ・ベルデ103号

【氏名】 太田 道広

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1-1-2 日東電工株式会社内

【氏名】 五十嵐 一雅

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【特許出願人】

【識別番号】 503010243

【氏名又は名称】 平井 伸治

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 18,375円

【その他】 国等以外のすべての者の持ち分の割合 3 5 / 4 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 持分証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶構造が正方晶の β 型であり、化学組成が L_nS_3 （ただし、 L_n は希土類金属）で示され、周波数領域が $0.5\text{ kHz} \sim 1,000\text{ kHz}$ の範囲で、室温における比誘電率の値が $1,000$ を越える希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料。

【請求項 2】 希土類が、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、セリウム (Ce)、ネオジウム (Nd) の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の高誘電材料。

【請求項 3】 β 型三二硫化物の結晶構造が、高温において、 γ 型に転移するのを阻害する白金が添加されたことを特徴とする上記 (1) 又は (2) の高誘電材料。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の高誘電材料を用いたことを特徴とするコンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、大容量コンデンサー材料として有用な、大きな誘電率を有する、希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

以前から、大きな誘電率を持つ物質の探索研究が行なわれてきた。例えば、リタクサーと呼ばれる、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn)、ニオブ (Nb) を含む拡散相を持つ、ペロブスカイト構造の強誘電体や（非特許文献 1、2）、半導体のチタン酸バリウム又はチタン酸ストロンチウムを母体として、非常に薄い絶縁性の境界層を利用し、みかけの誘電率を大きくした焼結体（非特許文献 3）等がある。

【0003】

【非特許文献 1】

S.E. Park, M.L. Mulvihill, G. Risch and T.R. Shrout, 「The effect of Growth Conditions on the Dielectric Properties of Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Single Crystals」, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) pp. 1154-1158

【非特許文献 2】

「誘電体材料の特性と測定・評価および応用技術」, 技術情報協会, 2001年, p 292

【非特許文献 3】

M. Fujimoto and W.D. Kingery, 「Microstructure of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties」, J. Am. Ceram. Soc., 68(1985) 169-173

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

大きな誘電率を持つ物質について、リラクサーでは、単結晶の形で研究されており、コンデンサーへの応用に関しては、形状と強度に問題がある。また、誘電率の温度依存性が大きく、強誘電体転移点近傍の温度では大きな誘電率を示すが、報告された誘電率の値は、室温付近で数千程度である。

【0005】

境界層を利用した半導体コンデンサーの場合、境界層の厚さが非常に薄く、また均一性を欠いているため、耐電圧又は電気的なショックに対する耐性に問題がある。

【0006】

ディスク型コンデンサーの容量 F は、誘電体の誘電率を ϵ 、電極方向の厚さを d 、電極面積を S 、としたとき $F \propto \epsilon \cdot S/d$ で表される。積層型セラミックコンデンサーでは、電極と誘電体を交互に積層させ、 S を大きくし、 d を小さくすることで F の大きなコンデンサーを可能としている。

【0007】

積層コンデンサーで利用されている誘電体は大きな誘電率を有するチタン酸バリウムが主であるが、この物質においても、リラクサーと同様、大きな誘電率を示すのは強誘電体転移点近傍の温度であり、その温度は、純粋な結晶では約120

℃近傍である。大きな容量を有するコンデンサーを常温で利用するためには、このチタン酸バリウムに他の元素を添加する等、種々の加工を加えることで転移温度を下げており、そのため温度安定性、経時変化等に問題が生じている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これまで、ランタン硫化物系焼結体が優れた熱電特性を有することを報告した（下記文献参照）。

- ①平井 伸治 他「 α - La_2S_3 の合成と熱電特性」, 日本金属学会秋期（第125回）大会講演概要, 1999年11月, p317
- ②平井 伸治 他「ランタノイド系二元系硫化物の合成と焼結」, 金属, Vo. 70, No. 8, 2000年, pp629-635
- ③平井 伸治 他「耐火材料や熱電材料として期待されるランタノイド二元系硫化物」, 金属, Vo. 70, No. 11, 2000年, pp960-965
- ④上村 揚一郎 他「Pdを添加した La_2S_3 常圧焼結体の熱電特性」, 日本物理学会 2001年秋期大会講演概要集, 第56巻, 第2号, 第4分冊, 2001年, p530
- ⑤特開2001-335367号公報

【0009】

ランタン硫化物は低温安定相である斜方晶の α 相から、正方晶で電氣的に絶縁体の β 相、さらに Th_3P_4 型の立方晶で半導体の γ 相へと不可逆的に変態する。したがって、強度に優れた緻密性の焼結体を得るために行なう高温での焼結では、 γ 相が主体となり、誘電特性は得られない。一方、酸素濃度が0.9%を越える硫化ランタン原料を、1500℃の高温で焼結しても、 γ 相は現れず、 β 相のままに緻密な焼結体を得られる。

【0010】

すなわち、本発明は、（1）結晶構造が正方晶の β 型であり、化学組成が Ln_2S_3 （ただし、 Ln は希土類金属）で示され、周波数領域が0.5kHz～1,000kHzの範囲で、室温における比誘電率の値が1000を越える希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料である。

また、本発明は、（2）希土類が、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、

セリウム (Ce)、ネオジウム (Nd) の少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 (1) の高誘電材料である。

また、本発明は、(3) β 型三二硫化物の結晶構造が、高温において、 γ 型に転移するのを阻害する白金が添加されたことを特徴とする上記 (1) 又は (2) の高誘電材料である。

また、本発明は、(4) 上記 (1) から (3) のいずれか一の高誘電材料を用いたことを特徴とするコンデンサー、である。

【0011】

本発明の β 型構造をした誘電材料は、室温において、誘電率が 100,000 から 1,000,000 を超え、周波数範囲が 0.5 kHz から 1,000 kHz においては、その値の変化を一桁程度にとどめることが出来、 $\tan \delta$ の値は 0 と 2 の間である。また、本誘電材料の誘電率の温度依存性は、周波数を 1 kHz としたとき約 200 K から約 370 K の範囲で温度と共に増加するが、一桁以内にとどめることができる。

【0012】

本発明では、大きな誘電率を有する希土類硫化物をバルク状の成形体として提供できることから、任意の形状をし、かつ機械的強度に優れた大きな容量のコンデンサーの作製が可能となる。また、大きな誘電率を持つ誘電体を得るのに特に不純物添加等の加工を必要としない。したがって、積層型コンデンサーの作製において、大きな誘電率を持つ誘電体を利用すれば、一層、大容量で、安定性の良いコンデンサーの作製が可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、上記のと通りの構成からなる高誘電材料であるが、該材料は希土類硫化物 (Ln_2S_3) の粉末を原料とし、常圧焼結法、ホットプレス法、プラズマ焼結法等の方法で製造する。

【0014】

希土類硫化物原料の酸素濃度を 0.9 重量%以上とすることで、1500℃以下の焼結温度では、焼結体の構造は β 型構造となる。希土類硫化物を構成する希

土類元素のうち、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、セリウム (Ce)、ネオジウム (Nd) の少なくとも 1 種が好ましいのは、それらが電氣的に絶縁体である正方晶の β 型構造を有することから、大きな誘電率を持つからである。

【0015】

また、 β 型構造の希土類硫化物に元素を添加した場合、無添加のものと比較して、 γ 型への転移を低温で可能にする元素と、逆に、高温まで、その転移を阻害する元素がある。この理由は、 β 型に含まれている酸素との反応性に依存すると考えられるが、正確なことはまだ不明である。白金は γ 型への転移を阻害する元素であり、希土類硫化物の β 型構造を利用する本発明の誘電材料においては、有用な添加元素である。

【0016】

例えば、希土類硫化物の原料粉末に、白金を添加したものを出発原料として焼結体を製造するには下記の方法を用いる。不純物としての酸素含有量が 0.9 質量%以上の組成式 L_nS_3 (L_n は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の群から選ばれる少なくとも 1 種) で表される β 型ランタノイド三硫化物粉末に白金粉末を混合し、成型後又は成型と同時に 1300℃ から 1700℃ の温度範囲で焼結する。白金粉末は平均粒径 50 μm 以下で、混合量は 1.5 質量%以下が好ましい。

【0017】

上記の誘電材料を用いてコンデンサーを製作するには、円板型に成形し、円板の上下を金属電極で挟めばよい。電極としての金属等の種類は、特に限定しない。また、より大きな容量のコンデンサーを得るには、電極と誘電材料を交互に積層した、積層型コンデンサーとする。

【0018】

実施例 1

プラズマ焼結法により、硫化ランタン (La_2S_3) 粉末 (高純度化学 (株) 製、酸素濃度 1 重量%、粒径は、約 0.1 ~ 100 μm 、使用量は約 4 g) を、1500℃、30 MPa で 30 分間保持することで、焼結した。得られた試料は円板で、直径が 15.0 mm、厚みが 4.24 mm、のディスク型コンデンサーの形状をし

ている。電極は直径 10.0 mm の金蒸着膜を使用した。この試料のコンデンサーとしての容量は、数 10 ～ 数 100 nF であった。また、この試料の結晶構造は正方晶である β 型であり、室温での比誘電率 (ϵ) は、図 1 に示すように、1 kHz の周波数で約 1,000,000 であり、 $\tan \delta$ は約 1.6 であった。

【0019】

実施例 2

硫化ランタン (La_2S_3) 粉末に 1.5 重量% の白金粉末を加えた試料を、1500 °C、20 MPa で 10 分間保持するホットプレス法により、焼結した。得られた試料の形状は円板で、直径が 15.0 mm、厚みが約 4 mm、電極は上下全面に銀ペーストを塗布したものを使用した。この試料の構造は正方晶の β 型であった。この試料の室温での比誘電率 (ϵ) は、図 2 に示すように、1 kHz で約 40,000 であり、周波数の増加とともに減少し、1,000 kHz では約 4,000 であった。図 3 に、印加周波数 1 kHz での比誘電率 (ϵ) と測定温度 (K) との関係を示す。比誘電率の値は約 160 K での約 5,000 から約 370 K での 34,000 まで温度上昇と共に増加した。

【0020】

実施例 3

プラズマ焼結法により、硫化プラセオジウム (Pr_2S_3) 粉末を、1500 °C、30 MPa で 10 分間保持することで、焼結した。得られた試料は結晶構造が正方晶である β 型であった。この試料の誘電率は室温、70 kHz の周波数で、約 140,000 であった。

【0021】

比較例 1

ランタノイド系列に属するサマリウムについて、プラズマ焼結法により、硫化サマリウム (Sm_2S_3) 粉末を、1250 °C、30 MPa で 10 分間保持することで、焼結した。得られた試料は結晶構造が立方晶である γ 型であった。この試料の誘電率は室温、1 kHz ～ 10 MHz の周波数範囲で約 40 であった。

【0022】

【発明の効果】

大きな誘電率を有する物質は、電気回路の小型化に伴って、その必要性を増加させている。小型で大きな容量を持つコンデンサーを得るためには、大きな誘電率を持つ材料が必要となるが、本発明で提供する正方晶構造をした希土類硫化物は、非常に大きな誘電率を有するため、エレクトロニクス分野において利用される。大きな誘電率を持つ誘電体を提供することで、小型でありながら、大きな電気容量を有するコンデンサーを得ることが出来、微小回路設計が容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 1 のプラズマ焼結法で作製した硫化ランタン (La_2S_3) 焼結体の、印加周波数と比誘電率の関係を示すグラフである。

【図 2】

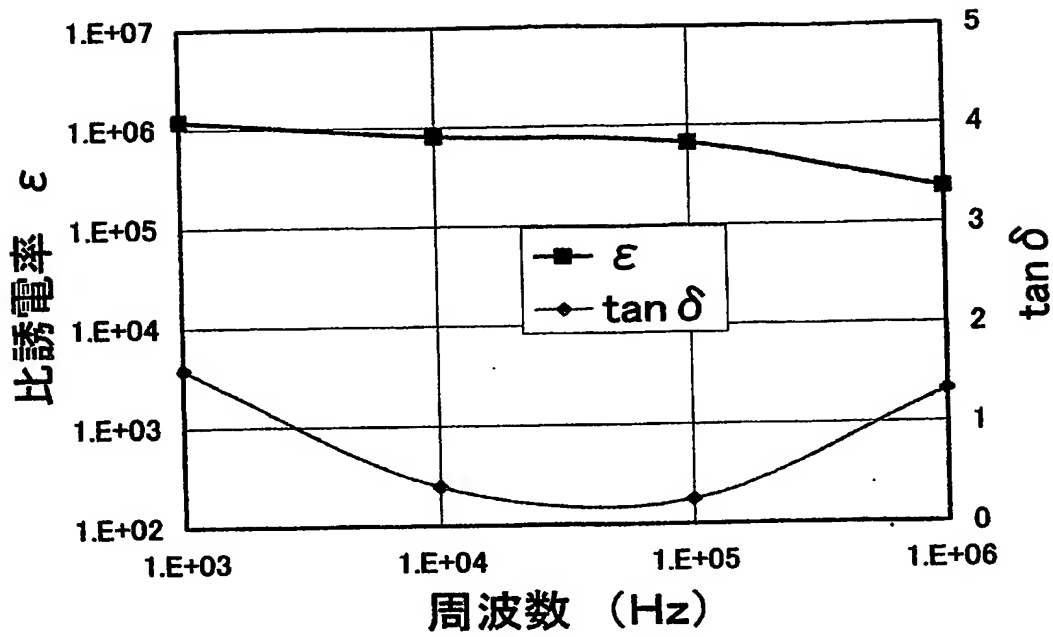
図 2 は、実施例 2 のホットプレス法で作製した白金添加硫化ランタン (La_2S_3) 焼結体の、印加周波数と比誘電率の関係を示すグラフである。

【図 3】

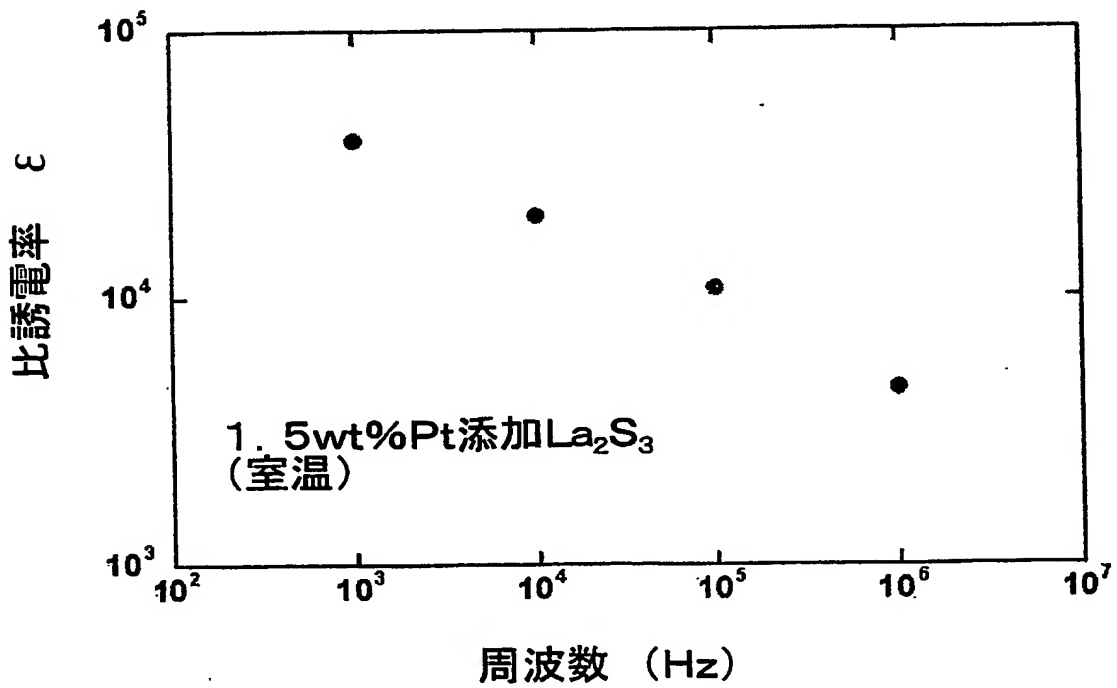
図 3 は、実施例 2 のホットプレス法で作製した白金添加硫化ランタン (La_2S_3) 焼結体の、印加周波数 1 kHz での比誘電率と測定温度との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

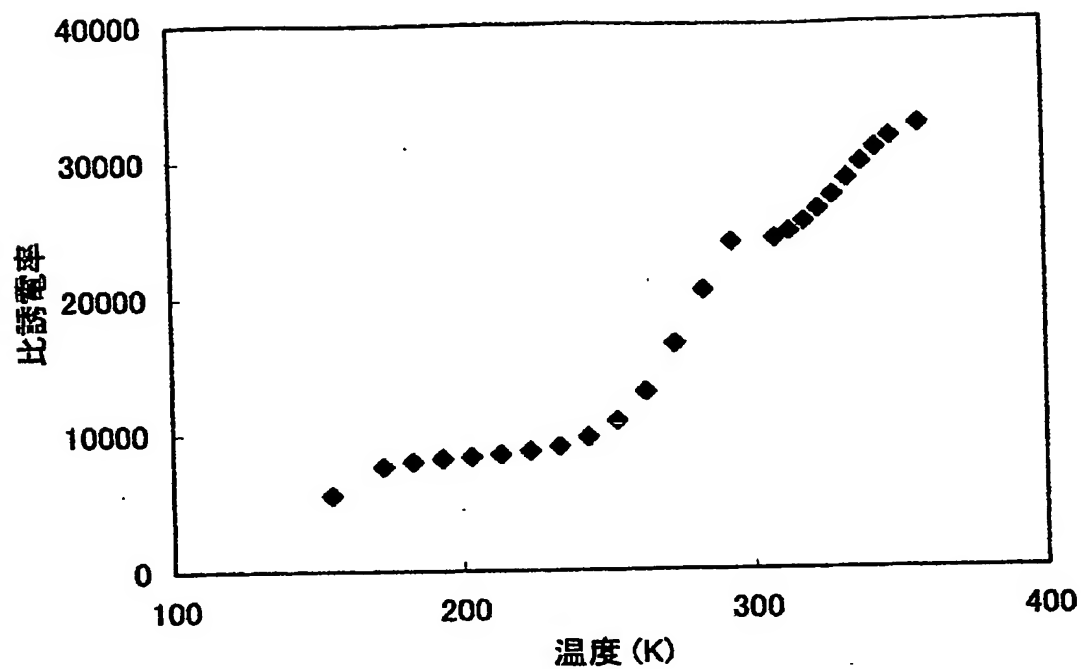
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】特に、大容量コンデンサー材料として有用な、大きな誘電率を有する高誘電材料の提供。

【構成】結晶構造が正方晶の β 型であり、化学組成が $L n_2 S_3$ （ただし、 $L n$ は希土類金属）で示され、周波数領域が $0.5\text{ kHz} \sim 1,000\text{ kHz}$ の範囲で、室温における比誘電率の値が $1,000$ を越える希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-086830 |
| 受付番号 | 50300500160 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 笹川 友子 9482 |
| 作成日 | 平成 15 年 7 月 15 日 |

<認定情報・付加情報>

【手数料の表示】

【納付金額】 18,370円

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003- 86830
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか
る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか
る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2003-086830

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏名

科学技術振興事業団

特願 2003-086830

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構

特願 2003-086830

出願人履歴情報

識別番号

[503010243]

1. 変更年月日

2002年12月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

北海道室蘭市寿町1-13-13

氏 名

平井 伸治

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 8 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

氏 名

日東電工株式会社

特願 2003-086830

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

1. 変更年月日

2003年10月 1日

[変更理由]

新規登録

住所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏名

独立行政法人 科学技術振興機構